

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No. 7-60268

Publication Date: June 28, 1995

Application No.: 59-237584

Application Date: November 13, 1984

TITLE: PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE

Applicant: MITSUBISHI CHEM IND LTD

Abstract:

PURPOSE: To facilitate check of a coating film and to obtain superior safe light aptitude and high sensitivity by forming a protective film containing a colorant on a photopolymerizable type photosensitive composition layer containing an additionally polymerizable unsaturated compound, a film-forming polymer, a photopolymerization initiator, and a colorant.

CONSTITUTION: The protective layer containing a colorant is formed on the photopolymerizable type photosensitive composition layer containing an additionally polymerizable unsaturated compound, a film-forming polymer, a photopolymerization initiator, and a colorant. Such a polymer is composed essentially of a water-soluble polymer, and as the colorant to be contained in this polymer, it is desirable to use a water-soluble dye having principal absorption spectra in a wavelength region except the light emission spectra of a light source for forming the image of the photosensitive lithographic plate. The use of the protective layer colored to a visible color facilitates check of the coating film in the coating step in the manufacturing process, and further the adjustment of the photosensitive wavelength region by the action of this colored protective film serviceable as a color filter, thus permitting the obtained photosensitive lithographic plate to be superior in safe light aptitude and high in sensitivity.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-60268

(24) (44)公告日 平成7年(1995)6月28日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/11
7/032

識別記号

5 0 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審判番号

平6-2471

発明の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願昭59-237584

(22)出願日 昭和59年(1984)11月13日

(65)公開番号 特開昭61-117549

(43)公開日 昭和61年(1986)6月4日

(71)出願人 99999999

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 清水 茂樹

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 井手 廣司

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

審判の合議体

審判長 松本 哲

審判官 高橋 武彦

審判官 北川 清伸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも付加重合性不飽和化合物、皮膜形成能を有する(共)重合体、光重合開始剤及び着色剤を包含する光重合型感光性組成物層の上に、安全光の発光スペクトルの付近に主な吸収スペクトルを有する着色剤を含有する保護層が設けられていることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】該保護層に含有される着色剤が、水溶性染料である特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】該保護層が、水溶性(共)重合体を主体とするものである特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】該感光性平版印刷版が、100mJ/cm²以下の露光エネルギーで画像形成可能な高感度のものである特

2

許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】該保護層に含有される着色剤が、光重合型感光性組成物中の着色剤とは、補色に近いものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、光重合型感光性組成物の感光層上に保護層を設けてなる高感度の感光性平版印刷版に関する。

【従来の技術】

印刷業界で使用されている印刷版材の中で、感光性平版印刷版は作業効率、品質、取扱いやすさ、コスト等の点で主流をなしている。更には、感光性平版印刷版の技術改良に関しても、製版の簡便化に最も力が注がれ、現在でもこの傾向は変っていない。最近の主要な技術動向と

しては次のようなものが挙げられる。(1) 現像液の簡素化: 感光性平版印刷版の現像液は、有機溶剤を主体とするものとアルカリ水溶液のものとに大別されるが、溶剤タイプは労働・保安環境、現像コストの点で不利であり、最近は低アルカリかつ無溶剤の水溶液タイプのものが望まれている。(2) 製版作業の明室化: 感光性平版印刷版の画像露光の際に使用される銀塩感材から成るリスフィルムの作製作業においては、かつての暗室作業から黄色あるいは紫外線カット白色灯下で取扱えるフィルムが開発され、作業環境が著しく改善されている。最近では感光性平版印刷版に対しても、明室タイプの銀塩フィルム並びに白色蛍光灯下での保存安定性が要求される場合があり、たとえ高感度の感光性平版印刷版であつても作業環境を損わない安全光下で長時間の取扱いが可能ないわゆる安全光適性が要求される。(3) 高感度化: 従来より一般に使用されている感光性平版印刷版に画像を形成するために要する露光エネルギーは $100\text{~}1000\text{mJ/cm}^2$ であり、版と等倍のリスフィルムを真空密着させ、紫外光を照射することにより、画像露光が行われている。しかし、感光性平版印刷版の感度を従来より50倍程度高くし、数 mJ/cm^2 ～数 10mJ/cm^2 の感度にするとマイクロフィルムからの拡大投影露光が可能となる。この露光方式では、35mm又は70mmのマイクロフィルムを5～10倍に拡大して自動的に感光性平版印刷版に投影多面露光する装置が市販されており、フィルムのコスト低減並びに作業の効率化が図れるという利点がある。更に、感光性平版印刷版の感度を1000倍程度まで高くし、 0.1mJ/cm^2 ～数 mJ/cm^2 の感度にするとフィルムを全く必要としないレーザー製版、つまり画像に応じた電気信号で変調されたレーザー光線で感光性平版印刷版を高速走査露光することが可能となる。したがつて、今後の進歩が期待されているコンピュータによる文字や画像の編集処理により、該画像情報は直接電気信号として取出せ、更には通信回線や宇宙衛星を経由して伝送することができるため来たるべきINS時代の製版システムとしてレーザー製版は有望であり、これに適用可能な高感度の感光性平版印刷版が求められている。

従来より広く使用されている感光性平版印刷版の感光性組成物はジアゾ樹脂、キノンジアジド樹脂あるいは光二量化型感光性樹脂から成るものであるが、これらの光反応はいずれも増幅・連鎖のない反応であり、高感度の感光性平版印刷版としての要求を満足するのは難しい。これらに対して、増幅機構を有する感光性組成物としては、少なくとも、付加重合性不飽和化合物、皮膜形成能を有する(共)重合体並びに光重合開始剤から成る光重合型感光性組成物が挙げられ、該組成物はアルカリ水溶液で現像処理可能と変化させることができ、高感度の感光性平版印刷版への応用が有望である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、光重合型感光性平版印刷版を工業的に生産

し、そして製版・印刷工程での実作業に使用するには、次の問題点があつた。光重合型感光性組成物の光化学反応としては、ラジカル連鎖重合反応を利用したものが特に高感度化には有効であるが、該反応は空気中の酸素の影響を受けると連鎖重合が初期あるいは途中で停止してしまうため、感光性の組成物層の表面に更に酸素不透過性の透明保護層を設ける必要がある。しかしながら、透明保護層の塗布工程においては、塗布液が透明であるため、その取扱い並びに塗布装置での塗布液膜の状態を容易に確認することが困難であり、更には、塗布後の塗膜状態を検査するのが容易ではない。特に、これらの工程では、黄色灯などの比較的暗い安全光下で作業が行われるため、作業効率が低下し、誤まつて、透明保護層の欠陥を見逃してしまう場合も多々あり得た。この場合、製版・印刷の実作業においても、透明保護層の欠陥を確認することは同様に困難であり、結局は感光性平版印刷版を露光・現像処理して初めて、保護層の欠陥部分に画像が形成されていないことに気がつくというトラブルを生じることになつていた。他方、感光性平版印刷版の感度を高めると、逆に安全光に対しても光反応を起しやすくなり、いわゆる光カブリというトラブルが発生しやすくなつて、安全光下での感光性平版印刷版の取扱いが制限され、場合によつては、より暗い安全光に変更せざるを得なくなつたり、また、外部からの光のもれ込みにも細心の注意を払う必要がでてきて、返つて作業性が低下するという矛盾があつた。特に、従来の感光性平版印刷版と比較して感度を $100\text{~}1000$ 倍高くし、 0.1mJ/cm^2 ～数 10mJ/cm^2 の露光エネルギーで画像形成可能な高感度の感光性平版印刷版においてこのような安全光適性が問題になつてきた。

本発明はこれらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、従来のものより安全光適性に優れた、高感度の感光性平版印刷版を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は感光性平版印刷版に関する発明であつて、少なくとも付加重合性不飽和化合物、皮膜形成能を有する(共)重合体、光重合開始剤及び着色剤を包含する光重合型感光性組成物層の上に、安全光の発光スペクトルの付近に主な吸収スペクトルを有する着色剤を含有する保護層が設けられていることを特徴とする。

本発明者らは、前述の問題点あるいは矛盾点を解決すべく鋭意検討した結果、光重合型感光性組成物から成る感光層表面に被覆する酸素不透過性の保護層を可視色に着色することにより、塗布製造工程での塗膜検査が容易となり、更には、該着色保護層が色フィルターの働きをして、容易に感光性平版印刷版の感光波長域を調整することが可能となり、これにより安全光適性に優れた高感度の感光性平版印刷版が得られることを見出し、本発明に至つた。

以下、本発明について具体的に説明する。

光重合型感光性組成物から成る感光層表面に被覆する保護層は酸素不透過性のものであることが要求される。光重合型感光性組成物の光化学反応は、光重合開始剤の作用により付加重合性不飽和化合物がラジカル連鎖重合を起こし、露光部が現像剤に不溶化するものであるが、この反応系に空気中の酸素が介在するとラジカル反応の進行が阻害されて、不飽和化合物の重合物は生成されず画像は形成されない。このことは拡大投影露光法やレーザー走査露光法など空気中において光重合型感光性平版印刷版に画像露光を与える場合に特に問題となる。したがつて、光重合型感光層表面には酸素不透過性の保護層を被覆する必要があり、該保護層の酸素透過係数は $1 \times 10^{-16} \sim 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ の範囲が適當であり、特に好ましくは $1 \times 10^{-15} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。かかる保護層は、少なくとも水溶性(共)重合体を主体とするものが使用される。水溶性(共)重合体の例としては、ポリ酢酸ビニルを75~100モル%好ましくは85~95モル%加水分解して得られるポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、ビニルアルコール/マレイン酸ビニル共重合体、ビニルアルコール/(無水)マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、メチルビニルエーテル/(無水)マレイン酸共重合体、ポリビニルブロドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ゼラチン、アラビアゴム、カルボキシメチセルロース、メチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロピセルロース等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用できる。以上の(共)重合体の分子量は、5000~500万の範囲のものが使用でき、好ましくは、2万~300万範囲のものが適當である。保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数重量%相当量添加して可とう性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を(共)重合体に対して数重量%添加することができる。保護層の膜厚は、0.5~5 μmが適當であり、特に1~3 μmが好適である。前述の水溶性(共)重合体を主体として成る保護層に含有させる着色剤は、染料あるいは顔料が使用可能であるが、特に、次に掲げる水溶性染料を単独又は組合せて使用するのが好ましい。水溶性の染料としては、カチオン染料、反応性染料、酸性染料、直接染料が挙げられる。更に具体的には、ナフトールグリーンB等のニトロソ染料；ナフトールイエローS、ボーラーイエローブラウン等のニトロ染料；ダイヤクロンスカーレットRN、ダイヤ

ミラレッドB、ダイヤミラブリリアントレッドBB、ダイヤミラブリリアントバイオレット5R、ダイヤミラブリリアントレッドCG、ダイヤミラブリリアントオレンジFR、ダイヤミラブリリアントオレンジ3R、ダイアクリルブリリアントレッドGTL-N、ダイアクリルレッドCL-N、ダイアクリルブリリアントレッドCRL-N、ビクトリアスカーレット3R、スルホンアシドブルーR、スプラミンレッドCG、スプラミンレッドB、スプラミンブルーR、ボーラーレッドG、ボーラーオレンジR、メタクロームレッド5G、メタクロームブリリアントブルーBL、スプラノールオレンジRR、スプラノールブリリアントレッド等のアゾ染料；ダイアクリルレッドCS-N、チアジンレッドR、シリウススカーレットB、チオフラビンT等のチアゾール染料；オーラミン等のジフェニルメタン染料；ビクトリアピュアブルーBH、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、スピリットブルー、アシドバイオレット6B、マラカイトグリーン等のトリフェニルメタン染料；ピロニンG、ローダミンS、エオシンG、エリスロシン、ローズベンガルB、ローダミンB、ローダミン3CO等のキサンテン染料；アクリジンオレンジ2G、オイクリシン2GN等のアクリジン染料；ニュートラルバイオレット、ニュートラルレッド、アゾカーミンG、サフラニンT、ウールファーストブルーBL、インドシアニンB等のアジン染料；メルドラズブルー、ニールブルーA、ガロシアニン等のオキサジン染料；シリウスライトブルーFFRL、シリウスライトブルーF3GL等のジオキサジン染料；メチレンブルー、メチレングリーンB等のチアジン染料；ダイアシドライトイブルーBR、アリザリンダイレクトバイオレットEPR、スプラセンバイオレット4BF、アリザリンスカイブルーB、アリザリンシアニングリーンG、カーボラングリーンG、アリザリンサフイロールB、アリザリンシアニングリーン5G、アリザリンブリリアントピュアブルーR、ブリリアントアリザリンライトレッド4B、アリザリンウラノール2B等のアントラキノン染料；ヘリオゲンブルーSBP、ドラゾールファーストブルー-8GS等のフタロシアニン染料；ダイアクリルブリリアントレッド3GN、ダイアクリルブリリアントピンクGN、ダイアクリルブリリアントピンクRN、ダイアクリルブリリアントレッド6BN等のシアニン染料；キノリンイエロー、スプラライトトイエローCL等のキノリン染料等が使用可能である。

以上の染料は、いずれも保護層組成物の主体を成す(共)重合体の水溶液に可溶性であり、種々の目的に応じて選択可能であるが、特に以下に述べる3つの条件にて選択するのが適當である。第1に、感光性平版印刷版に画像を形成するのに要する光源の発光スペクトル以外の波長域に主な吸収スペクトルを有する染料であること。そして、該発光スペクトルの波長(域)における着色された保護層の吸光度は0.5以下、好ましくは0.1以下であることが必要である。これらの条件が満足されない

場合には、感度低下という不都合が生じ得る。例えば、アルゴン紫外レーザーで画像を走査露光する用途の感光性平版印刷版の場合には、357nm、364nmの波長光で画像を形成するため、420nm以上に最大吸収波長を有する染料を保護層に含有させるのが適当である。他の例として、高圧水銀灯、メタルハライド灯あるいはヘリウム一カドミウムレーザーで画像を形成する場合は、440nm付近以下の紫外光が使用されるので、500nm以上に最大吸収波長を有する染料が適当であり、また、アルゴン可視レーザーで画像を形成する場合は、488nm、515nmの波長光が使用されるので、これらの波長以外に吸収スペクトルを有する染料を保護層に含有することができる。第2の条件としては、保護層に含有する染料は光重合型感光性組成物中の着色剤とは色相が異なるものであり、より好ましくは、補色に近いものであること。これとは反対に、相互の色相が近似したものであると、感光性組成物層に被覆した保護層の塗膜状態を目視観察することは極めて困難となる。第3に、感光性平板印刷版の安全光適性を向上させる目的で前述の水溶性染料を選択可能なことも本発明の大きな特徴である。例えば、感光材料の安全光として一般に使用されている黄色蛍光灯の発光スペクトルは500nm以上であるため、500nm以下に感光波長域を有する感光性平版印刷版は黄色蛍光灯下で問題なく取扱いが可能であるとされている。しかしながら、厳密には黄色蛍光灯の発光スペクトルは、470nm付近まで観測されるため、この波長付近まで感光波長域を有ししかも高感度な感光性平版印刷版は黄色蛍光灯によって感光し、いわゆる光カブリという不都合が起こる。これに対して、感光性組成物中の増感剤を変更することは、他の諸性能にも影響を与え容易なことではないが、本発明によれば、感光性組成物は何ら変更することなく、諸感光層上に被覆する保護層を黄色蛍光灯の発光スペクトルと同様の470nm付近まで吸収スペクトルを有する水溶性染料で着色することで、容易に解決できる。また、400nm付近を短波長端とする吸収スペクトルを有する水溶性染料を用いて保護層を着色すると、400nm付近以下の紫外光は発光しない、いわゆるUVカット白色蛍光灯下で取扱い可能な感光性平版印刷版も製造可能となり、この場合、作業環境は更に改善されることになる。かかる条件にて選択される前述の水溶性染料は、保護層組成の主体を成す水溶性(共)重合体に対して0.1~20重量%の範囲で添加することができるが、その適正量は、着色された感光性組成物層表面に被覆された保護層が充分な可視性を有する範囲、つまり光重合型感光性平版印刷版の保護層表面での光学反射濃度が0.5~3.0、より好ましくは、0.8~1.5となる範囲である。しかしながら、該反射濃度は感光性組成物中の着色剤濃度と色相とにより大きく変化する。すなわち、保護層を着色する水溶性染料が感光性組成物中の着色剤と相互に補色の関係にあると、感光性平版印刷版表面の光学濃度は相乘的に高くなるの

で、保護層への染料添加量は比較的少量でよい。

したがつて、保護層単体での光学濃度が0.05~1.0の範囲において、感光性組成物層表面に被覆された保護層の塗膜状態は充分確認可能となるため、保護層の着色に要する水溶性染料の水溶性(共)重合体に対するより好ましい添加量は、0.5~10重量%の範囲である。本発明に用いられる光重合型感光性組成物は、少なくとも、付加重合性不飽和化合物、皮膜形成能を有する(共)重合体、光重合開始剤並びに着色剤を包含するものが可能である。

付加重合性不飽和化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられ、具体的には、特開昭59-71048号公報に記載されており、例えばジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリトリートリニアクリレート、ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリニアクリレート等が挙げられる。その他には、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、あるいはビニルウレタン化合物やエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

皮膜形成能を有する(共)重合体としては、上述の付加重合性不飽和化合物と相溶性を有しているものから選択されなければならない。更には、アルカリ水等の水溶液系の現像液で現像処理可能となるような(共)重合体を選択すべきである。したがつて、ここで用いられる(共)重合体は該組成物の皮膜形成剤としてだけではなく、現像剤あるいは現像処理性を大きく左右する要因となり得るものであり、例えば水溶性(共)重合体を用いると水現像が可能となる。このような(共)重合体としては、側鎖にカルボン酸を有する(共)重合体、例えばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に、側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体も挙げられる。その他に、水酸基を有する(共)重合体に環状酸無水物を付加させたもの等あるいは水溶性重合体としてポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等も有用である。

光重合開始剤としては、従来公知のものが使用でき、例えばベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフエノン、アントラキノン、ベンジル、ミヒラーズケトン、ビイミダゾールとミヒラーズケトンとの複合体系等

いずれも好適に用いることができる。また、特にアルゴンイオンレーザーの可視光に対して効果的に感光させるには、例えばビイミダゾールとジアルキルアミノスチリル誘導体との複合系、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンとシアニン色素誘導体との複合系、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンとチアビリリウム誘導体との複合系等が好適である。

着色剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、ビクトリアピュアブルー-BCH、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ローダミンB、ダイアクリルブリリアントレッド6B-N等の染料あるいはフタロシアンブルー、クロモフタールレッド等の顔料が挙げられる。

本発明の光重合型感光性組成物を構成する前記の各成分に成分比率は、通常、付加重合性不飽和化合物が90~20重量%、好ましくは80~40重量%、皮膜形成能を有する(共)重合体が10~80重量%、好ましくは20~60重量%、光重合開始剤が0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%、着色剤は0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の範囲から選ばれる。

光重合型感光性組成物の他の成分として、保存中において重合可能な付加重合性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。更には、物性の改質、調節を行うために、可塑剤、塗布助剤等を添加してもよい。かかる添加剤は、前記の主要4成分の総重量に対して20重量%以下の量で配合してもよい。

本発明の光重合型組成物は無溶剤にて感光材料を形成するか、又は適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ブロピオニ酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペントキソン、メタノール、エタノール、プロパノール等がある。

本発明の感光性組成物は、常法に従つてポリエチレンテレフタレートフィルム、印刷用亜鉛板、印刷用アルミニウム板、シリコンウエーファー、クロム蒸着ガラス板等の高分子フィルムあるいは金属板等の支持体上に、ディップ・コート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート等の周知の塗布方法により塗布することが可能である。

感光性平版印刷版としては、表面を陽極酸化処理した印刷用アルミニウム板上に塗布したもののが好適で、特にリン酸あるいはリシン酸と硫酸の混酸浴中で陽極酸化処理を施したアルミニウム板が本発明の光重合型感光性組成物

との接着性が良好であるので特に好ましい。

本発明の保護層組成物は水溶性(共)重合体を主体として成るものであるから水溶液となし、これを先に塗布して得られた感光性組成物層上に、ディップコート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート等の周知の塗布方法により塗布することが可能である。

本発明の感光性平版印刷版に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンクステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の感光性平版印刷版は、かかる光源にて画像露光を行つた後、弱アルカリ性水溶液を用いて現像すれば支持体上に対応する画像を形成させることができる。特に、本発明においては、現像液中に特に有機溶媒を含有させなくとも良好に現像することも可能なため従来の系に比べて極めて有用である。もちろん、水と親和性のある有機溶媒を少量含むアルカリ水溶液でも極めて優れた現像性を示す。

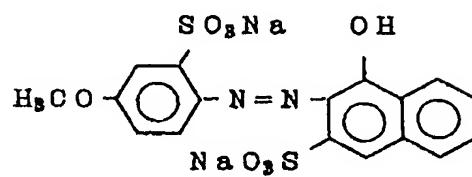
【実施例】

次に本発明について実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

比較例1

常法に従つて合成したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(組成比7/3、分子量 \approx 35,000)50重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業社製、ビスコート295)50重量部、2-ジベンゾイルメチレン-N-メチル- β -ナフトチアゾリン2重量部、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン2重量部、ビクトリアピュアブルー-BCH(保土ヶ谷化学工業社製)0.75重量部から成る光重合型感光性組成物をエチルセロソルブに溶解して得た感光液を電解研磨して陽極酸化処理されたアルミ砂目板にロールコーテーを用いて単位面積当たりの乾燥膜重量が20ng/dm²となるように塗布した。更に、該感光性組成物の塗膜表面に、ポリビニルアルコール(日本合成社製ゴーセンールCL-05)100重量部、非イオン界面活性剤(ライオン社製リボノツクスNQ)2重量部から成る保護層組成物の水溶液をロールコーテーを用いて単位面積当たりの乾燥膜重量が20ng/dm²となるように塗布して、感光性平版印刷版を作製した。かかる保護層の塗布工程において、保護層組成物の水溶液が無色透明であるため、ロールコーテーのロール上での塗布液の拡がり具合やなじみ具合、更には、感光層表面での保護液の拡がり具合等を作業室の黄色灯下で識別することは非常に困難であった。また、得られた感光性平版印刷版の塗膜状態を検査する際、感光層は青色に着色されているため、直径1mm程度

のピンホール状に塗膜が形成されていない欠陥部分（白色のアルミ砂目表面が露出して見える）があつても、青地に白点模様で容易に確認することができたが、保護層での同様の塗布欠陥を見つけることは非常に困難であり、該保護層欠陥部を有する感光性平版印刷版を画像露光してブチルセロソルブ4.5重量%、ケイ酸ナトリウム



比較例1と全く同様にして光重合型感光性組成物を塗布して得られた感光層表面に上述の赤色に着色された保護層組成物の水溶液をロールコーティング用いて単位面積当たりの乾燥膜重量が 20mg/dm^2 となるように塗布して、感光性平版印刷版を作製した。かかる保護層の塗布工程において、保護層組成物の水溶液は赤色（黄色灯下では茶色）に可視化されているので、ロールコーティングのロール上での塗布液の拡がり具合いやなじみ具合い、更には感光層表面での保護液の拡がり具合い等が作業室の黄色灯下で容易に観察された。また、得られた感光性平版印刷版の表面は光学反射濃度が約1.2の赤紫色を呈し、保護層に直径1mm程度のピンホール状の塗膜が形成されていない欠陥部分（青色の感光層表面が露出して見える）があつても、赤紫色地に青色点模様で容易に確認することができた。

実施例2

実施例1記載の赤色に着色された保護層組成物の水溶液を石英板に塗布して薄層を形成し、紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、最大吸収波長は502nmであり、470nm並びに440nm付近での吸光度は502nmでの吸光度の各々70%並びに30%があつた。

比較例1並びに実施例1で得られた感光性平版印刷版試料に分光器（ナルミ社製RM-23キセノン灯-I）を通して照射し分光感度を測定した。また各々の試料に干渉フィルター（東芝社製KL-48）並びに色ガラスフィルター（東芝社製Y-47）を通してキセノン灯を照射し、480nmの単色光に対する相対感度を測定した。

次いで、高圧水銀灯による画像露光を行い適正な画像が形成されるのに要する露光エネルギー（感度）を測定した。更には、黄色蛍光灯下100lxの場所に放置した感光性平版印刷版試料で作製した印刷版を印刷機にかけて、非画線部が印刷インキで汚れるか否かを検討し、黄色灯下に放置できる許容時間、いわゆる安全光適性を検討した。以上の検討結果を下記表1に示す。

2.5重量%から成る現像液にて現像処理したところ該欠陥部のみ画像がピンホール状に欠落した。

実施例1

比較例1記載の保護層組成物の水溶液に次式（I）で示される赤色のアゾ系反応性染料を4重量部溶解した。

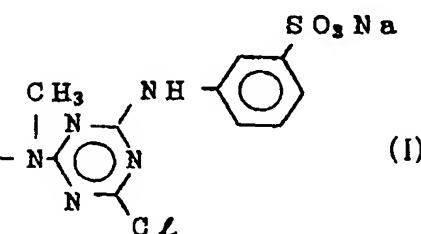


表 1

感光性平版印刷版試料	実施例1	比較例1
感光波長域(長波端)	~470nm	~485nm
480nm光での相対感度	1/3	1
画像露光感度	10mJ/cm ²	10mJ/cm ²
安全光適性(許容時間)	1.5時間	30分間

これにより、感光性組成物は何ら変更することなく保護層を着色するだけで、画像形成に要する感度は低下させずに感光波長域が調整できて、安全光適性を向上させ得ることが認められた。

実施例3

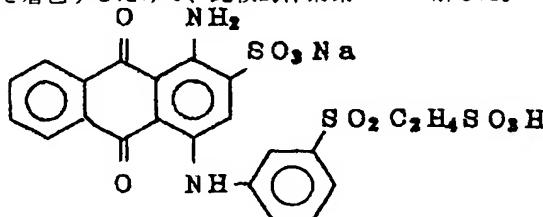
ステレン/無水マレイン酸（部分半エステル）共重合体（三京化成社製スチライトCM-2L、分子量=5000）9g、常法に従つて合成したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（仕込みモル比=9/1、分子量=5万）1g、トリメチロールプロパントリアクリレート10g、ナフトチアゾールスチリル誘導体（日本感光色素社製NK-1345）0.2g、2-メルカプトベンゾチアゾール0.6g、2,2'-ビース-(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール2g、ビクトリアピュアブルーBCHD.15gをエチルセロソルブ180gに溶解して得た感光液を電解研磨して陽極酸化処理されたアルミ砂目板にホフラーを用いて単位面積当たりの乾燥膜重量が 20mg/dm^2 となるように塗布した。更に、該感光性組成物の塗膜表面に比較例1記載の無色透明保護層を 20mg/dm^2 の膜重量で被覆して試料Aを得た。他方、同上の感光性組成物の塗膜表面に実施例1記載の赤色に着色した保護層を 20mg/dm^2 の膜重量で被覆して試料Bを得た。

試料Aをアルゴンイオンレーザー照射装置（日本電気社製CLG-3300）より波長488nmの可視光ビームで、版面における照射ビーム径 $15\mu\text{m}$ 、光量 10mJ の条件で走査速度を 55m/s まで種々変化させて露光し、次いで、ケイ酸ナトリウムの1%水溶液から成る現像液で現像処理を行つた。その結果、照射ビーム径を忠実に再現する光硬化画像を得るに必要な照射エネルギーは $1\sim3\text{mJ/cm}^2$ であつ

た。しかしながら、これらの作業は、黄色灯下で行うと試料Aは光カブリを起こしてしまうので、比較的環境の悪い赤色灯下で行わなければならなかつた。

これに対して、試料Bは、上述のアルゴン可視レーザーでの画像露光は効率的にできないが、ヘリウムーカドミウムレーザー照射装置（金門電気社製CD4601R）により波長442nmの紫外光ビームで同上の方法で露光したところ、画像形成に要する照射エネルギーは0.6~1.0mJ/cm²であつた。しかも、これらの作業は黄色灯下で行うことができた。

以上の結果は、保護層を着色するだけで、比較的の作業環



次に、この青色に着色された保護層組成物の水溶液を先に設けた赤色の感光層表面にロールコーティング用いて単位面積当りの乾燥膜重量が20mg/dm²となるように塗布して感光性平版印刷版を作製した。かかる保護層の塗布工程において、保護層組成物の水溶液は青色（黄色灯下では緑色）に可視化されているので、ロールコーティングのロール上での塗布液の拡がり具合いやなじみ具合い、更には感光層表面での保護液の拡がり具合い等が作業室の黄色灯下で容易に観察された。また、得られた感光性平版印刷版の表面は光学反射濃度が約1.1の青紫色を呈し、保護層に直径1mm程度のピンホール状の塗膜が形成されていない欠陥部分（赤色の感光層表面が露出して見える）いわゆるハジキと呼ばれるものがあつても、青紫色地に赤色点模様で容易に確認することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 文屋 信一

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成工業株式会社総合研究所内

境の良い黄色灯下で取扱い可能なレーザー製版用感光性平版印刷版を容易に得ることが可能であることを示している。

実施例4

比較例1記載の光重合型感光性組成物中のビクトリアビュアブルーBOHの代りにダイアクリルブリリアントレッド6B-N（三菱化成工業社製）2重量部を用いた外は全く同様にして感光液を塗布し、赤色の感光層を設けた。比較例1記載の保護層組成物の水溶液に次式(II)で示される青色のアントラキノン系反応性染料を5重量部溶解した。

(II)

更には、ここで得られた感光性平版印刷版を高圧水銀灯で画像露光しブチルセロソルブ4.5重量%、ケイ酸ナトリウム2.5重量%から成る現像液にて現像処理したところ、実施例2と同様に10mJ/cm²の露光エネルギーで適正な画像が形成されることが確認された。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の感光性平版印刷版においては、保護層を可視色に着色したことにより、塗布製造工程における塗膜検査が容易となり、更に該着色保護層が色フィルターの働きをするので、該印刷版の感光波長域の調整が容易に可能となり、それによつて、安全光適性に優れた高感度の感光性平版印刷版が得られるという顕著な効果が奏せられる。

(56)参考文献 特公 昭50-34966 (J P, B 2)